



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2369322 A1 2002/07/26

(21) **2 369 322**

(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2002/01/28

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2002/07/26

(30) Priorité/Priority: 2001/01/26 (01/01110) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C08L 77/00

(71) Demandeur/Applicant:
ATOFINA, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
MONTANARI, THIBAUT, FR;
RECOQUILLE, CHRISTELLE, FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : COMPOSITION TRANSPARENTE A BASE DE POLYAMIDE

(54) Title: POLYAMIDE-BASED TRANSPARENT COMPOSITION

(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne une composition transparente comprenant en poids, pour un total de 100%, 5 à 40% d'un polyamide amorphe qui résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique, d'au moins un diacide aromatique et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi les acides alpha oméga amino carboxyliques, les diacides aliphatiques et les diamines aliphatiques; 0 à 40% d'un polyamide souple choisi parmi les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther et les copolyamides; 0 à 20% d'un compatibilisant; la proportion de polyamide souple et de compatibilisant étant comprise entre 2 et 50% en poids avec la condition que la quantité totale de polyamide amorphe, de polyamide souple et de compatibilisant n'est pas inférieure à 30% en poids; le complément à 100% étant constitué d'un polyamide semi-cristallin, le compatibilisant étant un compatibilisant du polyamide semi-cristallin et du polyamide amorphe. La composition transparente selon l'invention peut être obtenue à une température de mélange plus faible que dans l'art antérieur et donc sans risque de dégradation des produits.



ABRÉGÉ

L'invention concerne une composition transparente comprenant en poids, pour un total de 100%, 5 à 40% d'un polyamide amorphe qui résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique, d'au moins un diacide aromatique et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi les acides alpha oméga amino carboxyliques, les diacides aliphatiques et les diamines aliphatiques; 0 à 40% d'un polyamide souple choisi parmi les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther et les copolyamides; 0 à 20% d'un compatibilisant; la proportion de polyamide souple et de compatibilisant étant comprise entre 2 et 50% en poids avec la condition que la quantité totale de polyamide amorphe, de polyamide souple et de compatibilisant n'est pas inférieure à 30% en poids; le complément à 100% étant constitué d'un polyamide semi-cristallin, le compatibilisant étant un compatibilisant du polyamide semi-cristallin et du polyamide amorphe. La composition transparente selon l'invention peut être obtenue à une température de mélange plus faible que dans l'art antérieur et donc sans risque de dégradation des produits.

COMPOSITION TRANSPARENTE À BASE DE POLYAMIDE

La présente invention concerne une composition transparente à base de polyamide. La présente invention concerne aussi les objets obtenus à
5 partir de cette composition et les procédés de préparation de tels objets.

Les polyamides sont des polymères très utilisés pour leurs nombreuses propriétés. En effet, les polyamides présentent certaines ou toutes des propriétés énumérées ci-après : transparence, résistance aux chocs, à la traction et/ou la compression, tenue élevée aux agressions
10 extérieures, telles que froid, chaleur, agents chimiques, rayonnements notamment UV, et autres. Aussi a-t-on vu apparaître des objets à base de polyamides, tels que par exemple des montures de lunettes, boîtiers divers, équipements pour automobile, matériels chirurgical, emballage, articles de sport et skis en particulier le dessus du ski. Ces objets doivent le plus souvent
15 porter des inscriptions diverses, comme les caractéristiques du produit vendu dans le cas d'un emballage réalisé en polyamide. Ces produits doivent aussi souvent être décorés.

Un exemple de produit devant être décoré est le ski, en particulier le dessus. On a donc naturellement cherché à décorer les polyamides selon les
20 techniques habituellement utilisées et notamment celle par sublimation. Cette technique, dite de décoration par sublimation ou transfert thermique, consiste à recouvrir l'objet à décorer d'une couche de pigments à une température comprise entre 80 et 220°C, et à chauffer l'ensemble à une température donnée. Les pigments sont dits sublimables, mais cette technique est efficace
25 avec des pigments qui peuvent migrer dans la structure du polymère. En fait, l'homme de l'art comprend ce terme de "décoration par sublimation" sans qu'il soit nécessaire de développer plus en détail ici. La température à laquelle on porte l'objet à décorer doit être suffisamment élevée, pour provoquer la sublimation ou transfert thermique des pigments, qui peuvent alors pénétrer,
30 par diffusion, dans la structure du polymère, si celui-ci présente une

morphologie adéquate. Le polymère doit bien sûr résister à la température utilisée lors de la décoration par sublimation.

Les polyamides de l'art antérieur ne présentent pas toujours les propriétés requises pour être décorés par sublimation. Si le polyamide est cristallin ou semi-cristallin, il résiste à des températures élevées et les conditions parfois sévères de mise en oeuvre de la décoration par sublimation peuvent être utilisées avec ce polyamide. Cependant, les polyamides cristallins ou semi-cristallins ne sont pas transparents et leur opacité les rend impropres à une utilisation lorsque la transparence est recherchée. Si le polyamide est amorphe, il est donc transparent et en raison de cette transparence pourrait convenir dans des applications où cette propriété de transparence est recherchée. Cependant, lorsque la température utilisée pour la sublimation est inférieure à la température de transition vitreuse, le polyamide ne présente pas une structure suffisamment désorganisée et les pigments sublimables diffusent difficilement dans la masse du polyamide. La couleur résultante est pâle et donc impropre à la commercialisation. Lorsque la température utilisée pour la sublimation est supérieure à la température de transition vitreuse, le polyamide se déforme de façon rédhibitoire et donc est impropre à l'usage auquel il est normalement destiné.

Les brevets français Nos. 2.575.756 et 2.606.416 décrivent des compositions polyamides amorphes à base de bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), de bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BAMCM), ou autres diamines cycloaliphatiques, d'acide iso- ou téréphtalique, et d'autres polyamides. Ces polyamides présentent des propriétés de transparence et sont utiles pour la fabrication d'objets moulés. Ce document décrit une température de moulage qui peut être aussi élevée que 310°C.

Les brevets japonais Nos. 60-215053 et 60-215054 décrivent et revendiquent des alliages comprenant d'une part un polyamide transparent et d'autre part un polyamide cristallin. Le polyamide transparent est constitué de motifs aliphatiques en tant que composant monomère essentiel choisis parmi le lauryllactame, l'acide 12-aminododécanoïque ou 11-amino-undécanoïque,

et des motifs cycliques. Les exemples donnés pour ces polyamides transparents font apparaître en tant que motifs cycliques une diamine cycloaliphatique, le bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane et un diacide aromatique, l'acide isophtalique. Le polyamide cristallin est constitué de
5 polyamide-12 et/ou -11; ou de copolyamide ayant comme monomère essentiel un motif 12 et/ou 11.

Le brevet français No. 2.021.910 décrit des compositions de polyamides comprenant de 40 à 99% en poids d'un polyamide amorphe à base d'acides aromatiques et de 2,2,4- et/ou 2,4,4-triméthyl-hexaméthylène-
10 diamine et 60 à 1% en poids d'un polyamide aliphatique. Les objets obtenus présentent une transparence, une bonne rigidité, sont résistants aux chocs et à l'eau. Les polyamides sont utilisés pour la fabrication par moulage d'objets creux tels que des bouteilles. Les températures utilisées sont des températures classiques.

15 Le brevet américain No. 4.404.317 décrit des compositions de polyamides telles que 6,I/6,T/BACM,I/BACM,T qui présentent des propriétés utiles pour la fabrication d'objets. Ces polyamides sont obtenus par mélange à une température comprise entre 270 et 300°C. Les mélanges présentent, selon ce document, des propriétés de résistance aux solvants, de stabilité
20 thermique, de conservation des propriétés mécaniques dans des conditions humides. Le brevet américain No. A-4 404.317 décrit les conditions de mélange, telles que la température, pour divers polyamides; en particulier, il est recommandé de ne pas dépasser 300°C à cause de la dégradation du polyamide cristallin ainsi que du polyamide amorphe. Il est aussi connu que
25 les polyamides cristallins (dont le PA-12 ou PA-6,12) présentent une température de dégradation de l'ordre de 270°C, tant pour le moulage-injection que pour l'extrusion. Cette température peut être portée pour des temps très courts ou en présence d'un stabilisant à une température d'environ 300°C.

30 Le brevet européen No. 628.602 décrit des mélanges de polyamide amorphe et de polyamide semi-cristallin. Les exemples ont été réalisés sur

une extrudeuse bi-vis Werner 30 équipée d'un profil malaxeur, à une température matière de 330 à 340°C, à partir d'une part de polyamide semi-cristallin PA-11 de viscosité inhérente 1,38 dl/g et d'autre part de polyamide semi-aromatique amorphe PA-12/BMACM, T/BMACM, I. Celui-ci est
5 synthétisé par polycondensation à l'état fondu à partir de bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM), de lauryllactame (L12) et d'acides iso-et téréphtalique (IA et TA) dans un rapport molaire 1/1/0,3/0,7. Ce polyamide amorphe présente une température de transition vitreuse de 170°C et une viscosité inhérente de 1,05 dl/g. Les mélanges à la sortie de la filière de
10 l'extrudeuse Werner sont refroidis sous forme de jonc dans un bac rempli d'eau froide, découpés en granulés et étuvés à 80°C sous vide pendant 12 heures de façon à éliminer l'humidité.

L'art antérieur a décrit soit des polyamides semi-cristallins, soit des polyamides amorphes soit encore leurs mélanges. Les polyamides semi-cristallins et les polyamides amorphes ne conviennent pas pour les objets
15 devant être décorés par sublimation. Quant aux mélanges de polyamides semi-cristallin et de polyamide amorphe le polyamide amorphe contient toujours des motifs aromatiques, en général de l'acide isophtalique ou téréphtalique, ce qui oblige à utiliser des températures élevées pour leur mélange d'ou un risque de dégradation et un coût d'autant plus élevé que la
20 température est élevée.

On a maintenant trouvé une composition transparente à base de polyamide constituée essentiellement d'un mélange de polyamide semi-cristallin, d'un polyamide amorphe contenant des motifs qui sont des restes
25 de diacides aromatiques et d'au moins un produit choisi parmi les polyamides souples et les compatibilisants du polyamide semi-cristallin et du polyamide amorphe. C'est-à-dire que par rapport à l'art antérieur dans lequel le mélange du polyamide aliphatique et du polyamide amorphe ne peut s'effectuer qu'à température élevée, on a trouvé que si on mélange simultanément un
30 polyamide semi-cristallin, un polyamide amorphe contenant des motifs qui sont des restes de diacides aromatiques et au moins un produit choisi parmi

les polyamides souples et les compatibilisants du polyamide semi-cristallin et du polyamide amorphe, on obtient une composition transparente à une température de mélange (compoundage) plus faible que dans l'art antérieur et donc on ne dégrade pas les produits. Un autre avantage est que les compositions sont plus souples tout en restant transparentes.

La présente invention concerne une composition transparente comprenant en poids, pour un total de 100%:

- 5 à 40% d'un polyamide amorphe (B) qui résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique, d'au moins un diacide aromatique et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi :
 - les acides alpha omega amino carboxyliques,
 - les diacides aliphatiques,
 - les diamines aliphatiques,
- 0 à 40% d'un polyamide souple (C) choisi parmi les copolymères à blocs polyamide et blocs polyether et les copolyamides,
- 0 à 20% d'un compatibilisant (D),
- la proportion de polyamide souple (C) et de compatibilisant (D) étant comprise entre 2 et 50% en poids avec la condition que la quantité totale de polyamide amorphe (B), de polyamide souple (C) et de compatibilisant (D) n'est pas inférieure à 30% en poids,
- le complément à 100% étant constitué d'un polyamide (A) semi-cristallin,
- le compatibilisant étant un compatibilisant du polyamide semi-cristallin (A) et du polyamide amorphe (B).

Le terme "transparent" correspond à un coefficient de transmission lumineuse supérieur ou égal à 50 %, mesuré à 560 nm et pour une épaisseur de 2 mm. Préférentiellement, il est $\geq 80\%$.

Le terme "polyamide" employé dans la présente description couvre aussi les copolyamides, pouvant contenir des tiers monomères en une proportion n'affectant pas les qualités essentielles des polyamides.

Le terme "semi-cristallin" couvre les (co)polyamides présentant à la fois une température de transition vitreuse Tg et une température de fusion Tf.

Le terme "amorphe" couvre des polyamides qui passent à l'état liquide ou fondu donc qui peuvent se mettre en oeuvre, au dessus de leur Tg. Ces polymères n'ont a priori pas de Tf en DSC. Toutefois, ils peuvent en avoir une mais son intensité est alors négligeable et n'affecte pas le caractère essentiellement amorphe du polymère.

Les définitions selon la présente invention sont conformes à celles communément acceptées dans l'art. On se référera avantageusement à la publication "ENPLAs, Booklet on Engineering Plastics", section 2.1, pp12-13, Ed.1991, et publiée par "The Japan Engineering Association".

La composition de l'invention présente de nombreux avantages :

Elle est semi-cristalline comme le polyamide (A), c'est-à-dire qu'on peut la décorer par sublimation. Les structures cristallines sont suffisamment petites pour que la composition soit transparente.

Elle n'est pas trop rigide comme les polyamides semi aromatiques de l'art antérieur. Son module de flexion peut être compris entre 1400 et 600 MPa, la mesure étant faite sur un échantillon conditionné 15 jours à 23°C et 50% RH (humidité relative). En effet, le PA 11 a un module de flexion de 1000 MPa considéré comme moyen par comparaison avec un polyamide rigide de module de flexion de 2000 MPa et un polyamide souple de module de flexion de 500 MPa.

Elle est ductile, a une bonne tenue au choc et à la fissuration ainsi qu'une bonne résistance à l'abrasion. Un objet telle une feuille se prêtera bien aux diverses opérations de façonnage (formage à froid, emboutissage) qui peuvent être nécessaires pour obtenir un produit fini tel un ski.

De plus, elle a une faible sensibilité à l'humidité, essentiellement dans la mesure où, pour le polyamide semi-cristallin (A), les monomères employés ont au moins 9 atomes de carbone, par exemple: PA11, PA12, PA10.12, coPA10/9.12. Grâce à la nature semi-cristalline du polyamide semi-cristallin

(A), elle a une bonne tenue chimique et au stress cracking, et une bonne tenue au vieillissement.

Elle se fabrique facilement car la température à partir de laquelle il y a formation d'un matériau transparent est plus faible que la température de compoundage (malaxage à l'état fondu dans une extrudeuse ou un mélangeur) du polyamide semi-cristallin (A) et du polyamide amorphe (B) en l'absence de compatibilisant (D). La température de compoundage est d'autant plus basse que la proportion de compatibilisant (D) dans la composition est plus élevée.

10 L'avantage de cette température plus faible est qu'il n'y a pas de dégradation, la composition ne jaunit pas, il n'y a pas ou peu de points noirs ni de gels et la composition est plus facilement recyclable, c'est-à-dire, elle pourra subir plus facilement une nouvelle mise en œuvre.

Elle se met en œuvre, typiquement par extrusion, très aisément. Les propriétés du matériau fondu sont adéquates (viscosité suffisante) et stables (pas de fluctuation lors de la production de l'objet), il n'y a pas de fumées ni de dépôt, contrairement à certaines compositions polyamide transparentes de l'art antérieur.

20 L'invention concerne aussi les objets constitués de la composition de l'invention, tels que les plaques, les films, les feuilles, les tubes, les profilés, les objets obtenus par injection et en particulier les films et les feuilles que l'on colle ensuite sur des skis.

L'invention concerne aussi les objets précédents décorés, par exemple par sublimation, et recouverts d'une couche de protection transparente constituée de la composition de l'invention.

25 S'agissant du polyamide (A) semi-cristallin, on peut citer (i) les polyamides aliphatiques qui sont les produits de condensation d'un acide alpha oméga amino carboxylique aliphatique, d'un lactame ou les produits de condensation d'une diamine aliphatique et d'un diacide aliphatique et (ii) les autres polyamides pourvu qu'ils soient semi-cristallins. Parmi ces autres polyamides semi-cristallins, on préfère ceux qui ont des structures cristallines

suffisamment petites pour être proches de la transparence; à titre d'exemple on peut citer le PA PACM-12 dans lequel PACM désigne le para amino dicyclohexylméthane et 12 le diacide en C 12.

À titre d'exemple d'acide alpha oméga amino carboxylique aliphatique, on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque. À titre d'exemple de lactame, on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. À titre d'exemple de diamines aliphatiques, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine. À titre d'exemple de diacides aliphatiques, on peut citer les acides adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique.

Parmi les polyamides aliphatiques, on peut citer, à titre d'exemple et de façon non limitative, les polyamides suivants: polycaprolactame (PA-6); polyundécanamide (PA-11); polylauryllactame (PA-12); polybutylène adipamide (PA-4,6); polyhexaméthylène adipamide (PA-6,6); polyhexaméthylène azélamide (PA-6,9); polyhexaméthylène sébaçamide (PA-6,10); polyhexaméthylène dodécanamide (PA-6,12); polydécaméthylène dodécanamide (PA-10,12); polydécaméthylène sébaçanamide (PA-10,10) et le polydodécaméthylène dodécanamide (PA-12,12).

Avantageusement, le polyamide semi-cristallin (A) provient de la condensation d'un lactame ayant au moins 9 atomes de carbone, d'un acide alpha oméga amino carboxylique ayant au moins 9 atomes de carbone ou d'une diamine et d'un diacide tels que la diamine ou le diacide ont au moins 9 atomes de carbone. Avantageusement, le polyamide semi-cristallin (A) est le PA-11 et le PA-12 et de préférence le PA-12. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le polyamide semi-cristallin (A) était un mélange de polyamides aliphatiques.

Selon une autre forme avantageuse, le polyamide semi-cristallin (A) est un polyamide équilibré. On rappelle ci dessous les appellations des polyamides selon leurs extrémités.

Les polyamides selon leur procédé de fabrication et /ou le limiteur de chaîne utilisé peuvent avoir des excès de terminaisons acides, amines ou même avoir une part de terminaisons alkyles ou autres par exemple aryle ou tout autre fonction, découlant de la structure du limiteur choisi. L'excès de terminaisons acides provient d'un limiteur de chaîne diacide. L'excès de terminaisons amines provient d'un limiteur de chaîne diamine. Un limiteur de chaîne amine primaire conduit à une chaîne polyamide ayant une extrémité alkyle et une extrémité amine.

On appelle polyamide diamine, PAdiNH₂, un polyamide qui répond aux critères suivants :

- * possède une certaine quantité de chaînes terminées de part et d'autre par un groupement amine (NH₂),
- * la quantité de chaînes terminées de part et d'autre par un groupement amine (NH₂) est supérieure à celle des chaînes diacide (s'il y en a).
- * la concentration en groupes amine est globalement supérieure à la concentration en groupes acide.

Un polyamide diamine PAdiNH₂ est obtenu en ajoutant une diamine comme limiteur de chaîne ou, dans le cas des polyamides à base de diamine et de diacide tel que par exemple le PA-6,6, en ajoutant plus de comonomère diamine que de comonomère diacide.

Ces polyamides sont donc aussi appelés par simplification PA diamine ou PAdiNH₂.

Un polyamide est appelé diacide pour les raisons opposées.

Un polyamide est équilibré si on n'a pas rajouté de limiteur ou d'excès d'un des comonomères et si la concentration en amine et en acide est essentiellement équivalente.

Pour déterminer la nature des extrémités d'un polyamide et du pourcentage de chaînes ayant ces terminaisons, on peut utiliser les méthodes connues de détermination des masses molaires telles que par exemple la SEC (Steric Exclusion chromatography) et les méthodes de dosage des fonctions amines et acides. Dans la présente demande, le terme SEC

désigne la mesure des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique. Cette technique et plus particulièrement son application aux polyamides et aux polyamides blocs polyéther est décrite dans "Journal of Liquid Chromatography, 11(16), 3305-3319 (1988)". Quant à la détermination des terminaisons, par exemple pour le PA-6, on dissout l'échantillon dans une solution de phénol dans le méthanol et on titre les amines à l'aide d'une solution d'acide paratoluènesulphonique dans le méthanol. Pour les extrémités acides, toujours pour le PA-6, on dissout l'échantillon dans l'alcool benzilique et on titre les fonctions acides à l'aide d'une solution de potasse dans l'alcool benzylique.

S'agissant du polyamide amorphe (B), il résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique et d'au moins un diacide aromatique. Des exemples de diamines aliphatiques ont été citées plus haut. Ces diamines cycloaliphatiques peuvent être les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane(BMACP). Les autres diamines couramment utilisées peuvent être l'isophoronediamine (IPDA) et la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN). À titre d'exemple de diacides aromatiques, on peut citer les acides téréphtalique (T) et isophtalique (I).

Le polyamide amorphe (B) peut contenir éventuellement au moins un monomère choisi parmi les acides alpha oméga amino carboxyliques, les diacides aliphatiques et les diamines aliphatiques, ces produits ayant été décrits plus haut.

À titre d'exemple de polyamide amorphe (B), on peut citer le polyamide semi-aromatique amorphe PA-12/BMACM, TA/BMACM, IA synthétisé par polycondensation à l'état fondu à partir de bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM), de lauryllactame (L12) et d'acides iso- et téréphtalique (IA et TA). On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le polyamide amorphe (B) était un mélange de plusieurs polyamides amorphes.

S'agissant du polyamide souple (C) et d'abord les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther, ils résultent de la copolycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 5 1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.
- 2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines
- 10 obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha oméga dihydroxylées aliphatique appelées polyétherdiols.
- 3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas
- 15 particulier, des polyétherestéramides. Les copolymères (C) sont avantageusement de ce type.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines

20 en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

La masse molaire en nombre \overline{M}_n des séquences polyamides est comprise entre 300 et 15 000, et de préférence entre 600 et 5 000. La masse \overline{M}_n des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000.

25 Les polymères à blocs polyamide et blocs polyéther peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamide.

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, un lactame (ou un

30 alpha oméga amino acide) et un diacide limiteur de chaîne en présence d'un

peu d'eau. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéther, des blocs polyamide de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de la chaîne polymère.

- 5 Ces polymères à blocs polyamide et blocs polyéther qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, des duretés shore D pouvant être comprises entre 20 et 75, et avantageusement entre 30 et 70, et une viscosité intrinsèque entre 0,8 et 2,5 mesurée dans le
10 métacrésol à 250° C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml. Les MFI (Melt Flow Index) peuvent être compris entre 5 et 50 (235°C sous une charge de 1 kg)

- Les blocs polyétherdiol sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamide à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés
15 pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamide à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne pour faire les polymères à blocs polyamide et blocs polyéther ayant des motifs répartis de façon statistique.

- 20 Des polymères à blocs polyamide et polyéther sont décrits dans les brevets américains Nos. 4.331.786, 4.115.475, 4.195.015, 4.839.441, 4.864.014, 4.230.838 et 4.332.920.

- On peut distinguer trois types de copolymères à blocs polyamides et polyéthers. Selon un premier type, les séquences polyamides à bouts de
25 chaînes dicarboxyliques proviennent, par exemple, de la condensation d'acides alpha oméga aminocarboxyliques, de lactames ou de diacides carboxyliques et diamines en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne. À titre d'exemple d'acide alpha oméga aminocarboxylique, on peut citer l'acide aminoundécanoïque. À titre d'exemples de lactame, on peut citer
30 le caprolactame et le lauryllactame. À titre d'exemples de diacide carboxylique, on peut citer l'acide adipique, l'acide décanedioïque et l'acide

dodécanedioïque. À titre d'exemple de diamine, on peut citer l'hexaméthylène diamine. Avantageusement, les blocs polyamide sont en polyamide 12 ou en polyamide 6.

Selon une deuxième type, les séquences polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides alpha oméga aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone et sont de faible masse, c'est-à-dire ayant une masse \overline{M}_n de 400 à 1 000. À titre d'exemples d'acide alpha oméga aminocarboxylique, on peut citer l'acide aminoundécanoïque et l'acide aminododécanoïque. À titre d'exemples d'acide dicarboxylique, on peut citer l'acide adipique, l'acide sébacique, l'acide isophthalique, l'acide butanedioïque, l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique, l'acide téréphthalique, le sel de sodium ou de lithium de l'acide sulphisophthalique, les acides gras dimérisés et l'acide dodécanedioïque $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$; les acides gras dimérisés ont une teneur en dimère d'au moins 98% et sont de préférence hydrogénés. À titre d'exemples de lactame, on peut citer le caprolactame et le lauryllactame. Des séquences polyamides obtenues par condensation du lauryllactame en présence d'acide adipique ou d'acide dodécanedioïque et de masse \overline{M}_n 750 ont une température de fusion de 127 - 130°C.

Selon un troisième type, les séquences polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique. L'acide alpha oméga aminocarboxylique, le lactame et le diacide carboxylique peuvent être choisis parmi ceux cités plus haut. La diamine peut être une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes, elle peut être aryle et/ou cyclique saturée. À titre d'exemples, on peut citer l'hexaméthylènediamine, la pipérazine, le 1-aminoéthylpipérazine, la bisaminopropylpipérazine, la tétraméthylène diamine, l'octaméthylène diamine, la décaméthylène diamine, la dodécaméthylène diamine, le 1,5-diaminohexane, le 2,2,4-triméthyl-1,6-

diaminohexane, les polyols diamine, l'isophorone diamine (IPD), le méthyle pentaméthylènediamine (MPDM), la bis(aminocyclohexyl) méthane (BACM), la bis(3-méthyl-4 aminocyclohexyl) méthane (BMACM).

5 Dans les deuxième et troisième types, les différents constituants de la séquence polyamide et leur proportion sont choisis pour obtenir une température de fusion inférieure à 150°C, et avantageusement comprise entre 90 et 135°C.

Des copolyamides à basse température de fusion sont décrits dans les brevets américains Nos. 4.483.975, 5.459.230 et allemand No. 3.730.504. On
10 reprend les mêmes proportions des constituants pour les blocs polyamides.

Les blocs polyether peuvent représenter 5 à 85% en poids du copolymère à blocs polyamide et polyéther. Les blocs polyéther peuvent contenir d'autres motifs que les motifs oxyde d'éthylène tels que par exemple de l'oxyde de propylène ou du polytétrahydrofurane (qui conduit aux
15 enchaînements polytétraméthylène glycol). On peut aussi utiliser simultanément des blocs PEG (polyéthylène glycol) c'est-à-dire ceux constitués de motifs oxyde d'éthylène, des blocs PPG (polypropylène glycol), c'est-à-dire ceux constitués de motifs oxyde de propylène et des blocs PTMG (polytétraméthylène glycol), c'est-à-dire ceux constitués de motifs
20 tétraméthylène glycol, appelés aussi polytétrahydrofurane. On utilise avantageusement des blocs PPG ou PTMG. La quantité de blocs polyéther dans ces copolymères à blocs polyamide et polyéther est avantageusement de 10 à 50% en poids du copolymère, et de préférence de 35 à 50%.

Les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther peuvent être
25 préparés par tout moyen permettant d'accrocher les blocs polyamide et les blocs polyéther. En pratique, on utilise essentiellement deux procédés, l'un dit en deux étapes, l'autre en une étape.

Le procédé en deux étapes consiste d'abord à préparer les blocs polyamide à extrémités carboxyliques par condensation des précurseurs de
30 polyamide en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne puis dans une deuxième étape à ajouter le polyéther et un catalyseur.

Le polyamide à extrémités acide carboxylique ayant été préparé on ajoute ensuite le polyéther et un catalyseur. On peut ajouter le polyéther en une ou plusieurs fois, de même pour le catalyseur.

Le catalyseur est défini comme étant tout produit permettant de
5 faciliter la liaison des blocs polyamide et des blocs polyéther par estérification. Le catalyseur est avantageusement un dérivé d'un métal (M) choisi dans le groupe formé par le titane, le zirconium et le hafnium.

Ce procédé et ces catalyseurs sont décrits dans les brevets américains Nos. 4.332.920, 4.230.838, 4.331.786, 4.252.920, japonais Nos.
10 07145368A, 06287547A, et européen No. 613919.

S'agissant du procédé en une étape, on mélange tous les réactifs utilisés dans le procédé en deux étapes c'est-à-dire les précurseurs de polyamide, le diacide carboxylique limiteur de chaîne, le polyéther et le catalyseur. Il s'agit des mêmes réactifs et du même catalyseur que dans le
15 procédé en deux étapes décrit plus haut. Si les précurseurs de polyamide ne sont que des lactames, il est avantageux d'ajouter un peu d'eau.

Le copolymère a essentiellement les mêmes blocs polyéther, les mêmes blocs polyamide, mais aussi une faible partie des différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon statistique le long de
20 la chaîne polymère.

Avantageusement, le polyamide souple (C) sera choisi de telle sorte qu'il permette "en prime" de mettre moins de polyamide amorphe (B) pour obtenir une composition transparente.

S'agissant du polyamide souple (C) constitué de copolyamide, il résulte
25 soit de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique soit de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques (ou leurs lactames correspondants éventuels ou d'un lactame et de l'autre sous forme acide alpha oméga aminocarboxylique). Ces
30 constituants ont déjà été définis plus haut.

À titre d'exemples de copolyamides, on peut citer des copolymères de caprolactame et de lauryl lactame (PA 6/12), des copolymères de caprolactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-6), des copolymères de caprolactame, de lauryl lactame, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/12/6-6), des copolymères de caprolactame, de lauryl lactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-9/11/12), des copolymères de caprolactame, de lauryl lactame, d'acide amino 11 undécanoïque, d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine (PA 6/6-6/11/12), des copolymères de lauryl lactame, d'acide azélaïque et d'hexaméthylène diamine (PA 6-9/12). Les copolyamides préférés sont des copolyamides avec un caractère copolymère marqué, c'est-à-dire avec des proportions essentiellement équivalentes des différents comonomères, ce qui conduit aux propriétés les plus éloignées des homopolymères polyamides correspondants. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le polyamide souple (C) était un mélange de plusieurs copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ou de plusieurs copolyamides ou toutes combinaison de ces possibilités.

S'agissant du compatibilisant (D) du polyamide semi-cristallin (A) et du polyamide amorphe (B), c'est tout produit qui fait baisser la température nécessaire pour rendre le mélange de polyamide semi-cristallin (A) et de polyamide amorphe (B) transparent. Avantageusement, c'est un polyamide. Par exemple si le polyamide semi-cristallin (A) est le PA-12 alors le compatibilisant (D) est le PA-11. De préférence, c'est un polyamide aliphatique catalysé.

S'agissant du polyamide (D) catalysé, c'est un polyamide comme décrit plus haut pour le polyamide semi-cristallin (A) mais contenant un catalyseur de polycondensation, tel qu'un acide minéral ou organique, par exemple de l'acide phosphorique. Le catalyseur peut être ajouté dans le polyamide (D) après sa préparation par un procédé quelconque ou, tout simplement et c'est ce que l'on préfère, être le reste du catalyseur utilisé pour sa préparation. "Polyamide catalysé" veut dire que la chimie va se poursuivre au

dela des étapes de synthèse de la résine de base et donc au cours des étapes ultérieures de la préparation des compositions de l'invention. Des réactions de polymérisation et/ou dépolymérisation pourront avoir très substantiellement lieu au cours du mélange des polyamides (A) et (B) et (D) 5 pour préparer les compositions de la présente invention. Typiquement, la Demanderesse pense (sans être liée par cette explication) que l'on continue à polymériser (allongement de chaîne) et à brancher les chaînes (par exemple pontage par le biais de l'acide phosphorique). De plus ceci peut être considéré comme une tendance au rééquilibrage de l'équilibre de 10 polymérisation, donc une sorte d'homogénéisation. Il est cependant recommandé de bien sécher (et avantageusement de bien maîtriser les niveaux d'humidité) les polyamides pour éviter des dépolymérisations. La quantité de catalyseur peut être comprise entre 5 ppm et 15 000 ppm d'acide phosphorique par rapport à la résine (D). Pour d'autres catalyseurs, par 15 exemple l'acide borique, les teneurs seront différentes et peuvent être choisies de façon appropriée selon les techniques habituelles de la polycondensation des polyamides.

Avantageusement, la proportion de polyamide amorphe (B) est comprise entre 10 et 40%, et de préférence entre 20 et 40%. 20 Avantageusement, la proportion de polyamide (C) et de compatibilisant (D) est comprise entre 5 et 40%, et de préférence 10 et 40%.

Les compositions de l'invention sont fabriquées par mélange à l'état fondu des différents constituants (extrudeuses bivis, BUSS®, monovis) selon les techniques habituelles des thermoplastiques. Les compositions peuvent 25 être granulées en vue d'une utilisation ultérieure (il suffit de les refondre) ou bien de suite injectées dans un moule ou un dispositif d'extrusion ou de coextrusion pour fabriquer des tubes, des plaques, des films ou des profilés. L'homme de métier peut ajuster facilement la température de compoundage pour obtenir un matériau transparent, en règle générale il suffit d'augmenter la 30 température de compoundage par exemple vers 280 ou 290°C.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre des stabilisants, des antioxydants, des anti UV.

Les exemples non-limitatifs suivants illustrent l'invention.

On a utilisé les produits suivants :

- 5 PASA : polyamide semi-aromatique amorphe PA-12/BMACM, TA/BMACM, IA synthétisé par polycondensation à l'état fondu à partir de bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM), de lauryllactame (L12) et d'acides iso- et téréphtalique (IA et TA) dans un rapport molaire 1/1/0,3/0,7.

PA 11 : polyundécanamide de \overline{M}_w 45 000 à 55 000.

- 10 PA 11 cata : polyundécanamide de \overline{M}_w 45 000 à 55 000 et contenant 3 700 ppm de catalyseur acide phosphorique.

PEBA 12 : un copolymère à blocs PA 12 de \overline{M}_n 4 000 et blocs PTMG de \overline{M}_n 1 000 et de MFI 4 à 10 (g/10 min à 235°C sous 1kg).

- 15 PEBA 6 : un copolymère à blocs PA 6 de \overline{M}_n 1 350 et blocs PTMG de \overline{M}_n 650 et de MFI 3 à 10 (g/10 min à 235°C sous 1kg).

PA 12 : polylauryllactame de \overline{M}_w 45 à 55 000.

- 20 Les résultats sont reportés sur le tableau 1 suivant. La cristallinité est exprimée par l'enthalpie de fusion divisée par une constante. Le module de flexion est mesuré sur un échantillon conditionné 15 jours à 23°C et 50% RH (humidité relative). Dans la colonne "exemples" le No suivi de "c" veut dire que c'est un exemple comparatif.

Tableau 1

| exemples | (A) PA semi- cristallin | (B) PA amorphe PASA | (C) Polyamide souple | (D) Compatibilisant | Transmission lumineuse | T° de compoundage | Tf | Cristallinité | Module de flexion |
|----------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------|-----|---------------|----------------------|
| 1 c | PA11 | | | | < 50% | | 189 | 22% | 1100 |
| 2 c | PA11 | 30% | | | > 80% | 320 | | | 1350 |
| 3 | PA11 | 30% | 20%PEBA12 | | > 80% | 320 | | | 1050 |
| 4 | PA11 | 25% | 15%PEBA12 | | > 80% | 320 | | | 1100 |
| 5 c | PA12 | | | | < 50% | | 178 | 24% | 1200 |
| 6 c | PA12 | 30% | | | > 80% | 350 | 175 | | 1400 |
| 7 c | PA12 | 30% | | | < 30% | 320 | | | |
| 8 | PA12 | 30% | | 10% PA11 | > 80% | 335 | | | 1350 |
| 9 | PA12 | 30% | | 10% PA11cata | > 80% | 320 | | | 1350 |
| 10 | PA12 | 15% | 15%PEBA6 | 10% PA11cata | > 80% | 320 | | | 800 |
| 11 c | PA12 | 15% | | 10% PA11cata | < 75% | | | | |
| 12 | PA12 | 25% | | 24% PA11cata | > 80% | 320 | | | 1200 |
| 13 | PA12 | 15% | 10%PEBA6 | 24% PA11cata | > 80% | 320 | | | 850 |

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit :

1. Composition transparente comprenant en poids, pour un total de 100%:
 - 5 à 40% d'un polyamide amorphe qui résulte essentiellement de la condensation d'au moins une diamine éventuellement cycloaliphatique, d'au moins un diacide aromatique et éventuellement d'au moins un monomère choisi dans le groupe constitué par les acides alpha oméga amino carboxyliques, les diacides aliphatiques et les diamines aliphatiques,
 - 0 à 40% d'un polyamide souple choisi dans le groupe constitué par les copolymères à blocs polyamide et blocs polyéther et les copolyamides,
 - 0 à 20% d'un compatibilisant,
 - la proportion de polyamide souple et de compatibilisant étant comprise entre 2 et 50% en poids avec la condition que la quantité totale de polyamide amorphe, de polyamide souple et de compatibilisant n'est pas inférieure à 30% en poids,
 - le complément à 100% étant constitué d'un polyamide semi-cristallin,
 - le compatibilisant étant un compatibilisant du polyamide semi-cristallin et du polyamide amorphe.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le polyamide semi-cristallin provient de la condensation d'un lactame ayant au moins 9 atomes de carbone, d'un acide alpha oméga amino carboxylique ayant au moins 9 atomes de carbone ou d'une diamine et d'un diacide, la diamine ou le diacide ayant au moins 9 atomes de carbone.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le polyamide semi-cristallin est le polyundécanoamide ou le polylauryllactame.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le polyamide semi-cristallin est un polyamide équilibré.
 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le polyamide amorphe comprend une diamine cycloaliphatique.
 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le polyamide souple est un copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther.
 7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le copolymère à blocs polyamide et à blocs polyéther est constitué de blocs polycaprolactame ou de polylauryllactame et les blocs polyéther sont en polytétraméthylène glycol.
 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le polyamide souple est un copolyamide.
 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le polyamide semi-cristallin est le polylauryllactame et le compatibilisant est le polyundécanoamide.
 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle le compatibilisant est un polyamide catalysé.
 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le polyamide semi-cristallin est le polylauryllactame et le compatibilisant est le polyundécanoamide catalysé.
 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle la proportion de polyamide amorphe est comprise entre 10 et 40% en poids.
-

13. Composition selon la revendication 12 dans laquelle la proportion de polyamide amorphe est comprise entre 20 et 40% en poids.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1. à 13, dans laquelle la proportion de polyamide souple et de compatibilisant est comprise entre 5 et 40% en poids.

15. Composition selon la revendication 14, dans laquelle la proportion de polyamide souple et de compatibilisant est comprise entre 10 et 40% en poids.

16. Objets constitués d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

17. Objets selon la revendication 16, caractérisés en ce qu'ils constituent des plaques, des films, des feuilles, des tubes, des profilés ou des objets obtenus par injection.

18. Objets selon la revendication 16, caractérisés en ce qu'ils constituent des films ou des feuilles que l'on colle ensuite sur des skis.

19. Objets selon la revendication 16, caractérisés en ce qu'ils sont décorés et recouverts d'une couche de protection transparente constituée d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

20. Objets selon la revendication 19, caractérisés en ce qu'ils sont décorés par sublimation.
